

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公表特許公報 (A)

⑮ 特許出願公表

昭57—500546

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 61 L 15/00  
A 41 B 13/02  
A 61 F 13/00

識別記号

庁内整理番号  
6675—4C  
7149—3B  
7033—4C

⑰ 公表 昭和57年(1982)4月1日

部門(区分) 1(2)

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑱ 吸収性複合体

⑲ 特 願 昭56—501802  
⑲ 出 願 昭56(1981)5月6日  
⑲ 翻訳文提出日 昭57(1982)1月11日  
⑲ 国際出願 PCT/US81/00601  
⑲ 国際公開番号 WO 81/03274  
⑲ 国際公開日 昭56(1981)11月26日  
優先権主張 ⑲ 1980年5月12日 ⑲ 米国(US)  
⑲ 149215  
⑲ 発 明 者 エリックセン・ポール・ハーバート  
アメリカ合衆国ニュー・ジャージー0890  
3イースト・ブランズウィック・フエア  
ヴュー・アヴェニュー29  
⑲ 発 明 者 スグーイエン・ヘイン・ブ  
アメリカ合衆国ニュー・ジャージー0852

⑲ 発 明 者 0イースト・ウインドサー・アミー・ド  
ライヴ5  
⑲ 発 明 者 オツコフスキー・ボグスロー  
アメリカ合衆国ニュー・ジャージー0888  
4スポーツウツド・イースト・アヴェニ  
ュー3  
⑲ 発 明 者 オレイニツク・トーマス・アンドリユー  
アメリカ合衆国ニュー・ジャージー0855  
5ルーズヴェルト・ファーム・レイン31  
⑲ 出 願 人 ジョシソン・エンド・ジョシソン  
アメリカ合衆国ニュー・ジャージー・ニ  
ュー・ブランズウィック・ジョージ・ス  
トリート501  
⑲ 代 理 人 弁理士 松井政広 外2名  
⑲ 指 定 国 AU, BR, JP

13

請 求 の 範 囲

- (a) アクリル酸又はメタクリル酸のアモンニウム塩又はアルカリ金属塩を含む水溶液を、成形した繊維質基体に予め決められた周期的な模様状に施して、前記水溶液が前記の予め決められた模様状に配されて含有される前記繊維質基体からなる第1の複合体を製造し;  
(b) 前記第1の複合体を十分な電磁放射線又は微粒子性イオン化放射線にて照射して、アクリル酸又はメタクリル酸の前記塩を水膨潤性ポリマーに変換することからなる吸収性複合体の製造方法。
- 請求の範囲第1項記載の方法であつて、前記塩がアルカリ金属塩であるもの。
- 請求の範囲第2項記載の方法であつて、アルカリ金属がナトリウムであるもの。
- 請求の範囲第3項記載の方法であつて、酸がアクリル酸であるもの。
- 請求の範囲第4項記載の方法であつて、水溶液が、少量の、水溶性で多官能性のエチレン性不飽和化合物を含有するもの。
- 請求の範囲第5項記載の方法であつて、前記化合物がメチレン-ビス-アクリルアミド又はポリエチレングリコール-ジアクリレートもしくはジメタクリレートであるもの。
- 請求の範囲第1項記載の方法であつて、水溶液が少量の水溶性ポリマーを含むもの。

14

- 請求の範囲第1項ないし第7項のいずれか1項に記載の方法であつて、繊維質基体がセルロース系繊維を含むもの。
- 請求の範囲第8項記載の方法であつて、繊維質基体が、繊維のゆるいバット、カーディングしたウェブ、エアレイニングしたウェブ、紙、不織布、織布、又はメリヤス地であるもの。
- 請求の範囲第1項ないし第7項のいずれか1項に記載の方法であつて、電磁放射線又は微粒子性イオン化放射線が加速された電子であるもの。
- 請求の範囲第8項記載の方法であつて、電磁放射線又は微粒子性イオン化放射線が加速された電子であるもの。
- 請求の範囲第9項記載の方法であつて、電磁放射線又は微粒子性イオン化放射線が加速された電子であるもの。
- 請求の範囲第1項ないし第7項のいずれか1項に記載の方法であつて、工程(4)で得られたものを乾燥する追加工程を含むもの。
- 請求の範囲第1項記載の方法で製造された吸収性複合体。

## 吸収性複合体

本発明は、照射により製造される吸収性複合体に関する。

## 発明の背景

吸収性複合体 (absorbent composites) は、おむつ、創傷用包帯 (wound dressings)、生理製品、包帯、失禁パッド (incontinent pads) などとして広く使用されている。過去 10 年位の間、所謂“超吸収性 (superabsorbent)”ポリマーを吸収性製品に包含せようとする研究がかなり行われて来た。超吸収性ポリマーは、水と接触すると膨潤するが水には溶けない親水性ポリマーであるとして一般に考えられている。このようなポリマーは、通常、蒸留水や脱イオン水中で自重の何倍をも吸収する理論的容量をもっている。

吸収性に超吸収性ポリマーを使用する利点が明らかであるにも拘らず、超吸収性ポリマーを含む商業的な吸収性材料は、市場にはまだ余り現れていない。複合体構造における超吸収性ポリマーの可能性を役立たせることは、種々の理由により困難であつた。第 1 に、超吸収性ポリマーがかなり大きな質量で存在する場合、水性液体がそのポリマーに接触した時にその表面にゲルが形成され、そのために液体がそれ以上ゲルを通過して超吸収性ポリマーの残る部分に達するのをみくらせられるか、あるいは妨げられさえする。細かく分割した微粒状の超吸収性ポリマーを使用してこの問題を解決しようという試みは、

微粒体をしかるべき場所に固定することが困難であるため、限られた成功しかもたらさなかつた。ある場合には、超吸収性ポリマーをフィルム (皮膜) 状で吸収性製品に使用することが試みられた。しかし、このフィルムはそれを通る液体の通過に対し効果的な障壁として作用し、このことは、かかる物品は液体がそのフィルムを通過しなくてもよいような用途に通常当てられるという点でこのような材料の柔軟性を制約するものである。

本発明によつて、水膨潤性ポリマーを含む吸収性複合体を製造するのに使用できる方法が見出された。この方法により、繊維質基体内の通所に安定に固定された水膨潤性ポリマーの製造が可能になり、しかもそれは水膨潤性ポリマーを前記基体内に多くの異なつた状態で包含させることができるという、柔軟な設計可能性を有している。このように、ポリマーを高い表面積/質量の比の形態で基体内に包含させ、それにより吸収される水性液体の吸い上げ速度を高めることができ、低圧ポリマーの理論的吸収限界近くまで利用することもできる。このポリマーは基体の機械的強度に寄与することもでき、そのため不織布におけるこれまでの結合剤の一部又は全部と置き替わることができるし、繊維質の毛羽立つたパットの安定性を高めることもできる。

## 発明の簡潔な要約

本発明は、次の諸工程からなる方法によつて製造される吸収性複合体を提供する：

3

- (a) アクリル酸又はメタクリル酸の塩を含む水溶液を、成形した (formed) 繊維質基体に予め決められた模様状に施して、前記溶液を前記の予め決められた模様状に配して含有する前記繊維質基体からなる第 1 の複合体を製造する；
- (b) 前記第 1 の複合体を十分な電磁放射線又は微粒子性イオン化放射線で照射して、アクリル酸又はメタクリル酸の前記塩を水膨潤性ポリマーに転換する。

## 先行技術

アサートン (Assarson) はかが、米国特許第 3,901,256 号に、アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドのコポリマーその他の種々のポリマーの水溶液をセルロース系繊維と混合し、続いて得られた混合物をイオン化放射線に当てることによつて吸収性用品を製造することを開示している。

不織布の製造に、結合剤として放射線硬化性ポリマーを使用することが開示されている。例えば、米国特許第 3,878,019 号 (チャプマン (Chapman) ほか) では、不織布が、皮膜形成性 (film-forming) ポリマーを繊維質ウェブ基体にした後、そのポリマーを紫外線を用いて架橋させることによつて製造される。米国特許第 4,091,140 号 (ハーモン (Harmon)) では、連続したフィラメント状の放射線硬化性ポリマーが、不織布の結合剤として使用されている。類似の開示が、米国特許第 4,146,417 号 (ドレリッヒ (Drellish) ほか)、第 3,709,738 号 (ウェテレル (Wetherell))、及び第

4

3,265,527 号 (アデルマン (Adelman)) に見出される。

パーカー (Parker) は、米国特許第 3,770,490 号に、アクリル系モノマーに溶かししたアクリル系ポリマーの溶液をイオン化放射線に当てることによつて被覆を製造することを開示している。

米国特許第 3,090,756 号 (バシャウ (Bashaw) ほか) には、アクリル酸又はポリアクリル酸の塩の水溶液をイオン化放射線に当てることによる、不溶性の架橋した製品の製造が開示されている。

レストアイノ (Restaino) は、米国特許第 3,764,502 号に、アクリル酸ナトリウムの水溶液を高エネルギーイオン化放射線で照射することにより、アクリル酸ナトリウムのポリマーを製造することを開示している。フアランガス (Phalanges) の米国特許第 3,948,740 号、及びフアランガスほかの米国特許第 4,024,040 号には、エチレン性不飽和モノマーと化学的な遊離基開始剤の水溶液を照射することにより、水溶性で実質的に膜状の高分子量ポリマーを製造することが開示されている。開示されたモノマーの中には、アクリル酸及びメタクリル酸の塩がある。

## 発明の詳細な記述

完全に又は部分的に中和されたアクリル酸又はメタクリル酸からなる塩の水溶液を本発明に使用する。使用する塩はアンモニウム塩又はナトリウム塩もしくはカリウム塩のようなアルカリ金属塩であつてよい。使用する中

和の程度は、いくつかの因子によつて個々の場合について変化し得る。例えば、好ましい高溶解度では、アクリル酸ナトリウムは中和の程度が約85%を超え始めると析出し始めることがある。したがつて、約60~85%の中和度でアクリル酸ナトリウムを使用するのが好ましい。より溶解性が高いアクリル酸アンモニウムやアクリル酸カリウム、又はアクリル酸塩混合物は、より高い中和度で使用することができる。

純粋なメタクリレート・ポリマーは照射で架橋しない。したがつて、下に述べるように、メタクリル酸塩はアクリル酸塩との又は水溶性の架橋性モノマーとの混合物としてのみ使用される。

乾燥の必要性を減らすために、溶解度が許す限り低い溶液として塩を使用することが好ましい。したがつて、アクリル酸ナトリウムは約40~45重量%までの濃度で通常使用される。他の塩の最高濃度は通例の実験によつて容易に決定できる。

本発明の使用上好ましい水溶液は、アクリル酸ナトリウムの水溶液である。

他の材料をこの水溶液に含ませてもよい。このような材料には、メチレン-ビス-アクリルアミドのような多官能性のエチレン性不飽和化合物、及びテトラエチレングリコール・ジアクリレートのようなポリエチレングリコール・ジアクリレートもしくはジメタクリレートが含まれる。これらの材料は、架橋剤として使用される。こ

## 7

成形した繊維質基体に含ませてもよい。

水溶液を、予め決められた模様状に、成形した繊維質基体に施す。小さな点の周期的模様や周期的な縦条(stripes)などのような周期的な模様を使用することが好ましい。この模様は、本発明の方法によつて製造される吸収性複合体の中に、“ダム”、“吸上げ通路”などを作り出すのに使用できる。例えば、おむつの吸収性パッド部分の縁の回りに架橋した吸収性ポリマーからなる連続した縦条があると、このおむつは縁周辺から漏れる傾向がより小さい。一般に、質量に対するポリマー投面積の比を可能な限り大きくするために、非常に細かく分割された不連続の部分からなる模様を採用するのが好ましい。その理由は、ポリマーの吸収容量を可能な最大限まで利用するためである。

水溶液は、プリント(printing)、吹付け(spraying)、ノズルを通して流しかける(flowing)、ヤス塗布(kiss coating)、含浸(saturating)等のような方法で、予め決められた模様状に繊維質基体に施すことができる。

必要ならば水溶液を全体にわたる模様状に繊維質基体へ施すことができ、その時水溶液は各個の場合に図されるように繊維質基体の一面を単に塗布するのに十分な量だけ施されてもよいし、あるいは繊維質基体の厚みを通過するのに十分な量で用いることもできる。

繊維質基体へ加えられる水溶液の量は、狭く制限されてはならず、製品の最終用途のような要因や類似の考慮

の多官能性モノマーは、少量で例えばアクリル酸塩(類)のモル数に対し1モル多未満の量で使用される。

水溶性ポリマーを、例えば塩溶液のプリント(print)特性又は吹付け(spray)特性を改善するために、粘剤調整剤として使用できる。実施例では、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、及び類似の材料が含まれている。コロイド状シリカ、チヤソトロップ剤を同じ目的に使用することができる。

微粉砕したファイバーをエキステンダーとして使用することもできる。実施例では、タルク、クレー、珪セリ土、パーライト等が含まれている。

少量の多価金属イオンを、イオン性架橋させるために塩に加えてもよい。カルシウム、マグネシウム及びアルミニウムが例示される。

水溶液を予め決められた模様状に、成形した繊維質基体の上へ施用する。繊維質基体は、繊維をゆるく成形したパット、カーディングもしくはエア・レイニング(air-lay)したウェブ、薄紙(tissue paper)、木綿カーゼのような織布、メリヤス地、又は不織布でよい。「成形した」(formed)繊維質基体とは、その繊維質基体を用品の中に組み込むために、切断、接合、造形等が必要になることはあるが、ウェブ形成作業はさらに施す必要がないものを意味する。木材パルプ、レーヨン、木綿その他のセルロース系繊維のような吸収性繊維を繊維質基体を使用することが一般的に好ましい。しかし、他の種類の繊維を

## 8

事項に応じてむしろ広範囲に変化し得る。即ち、含浸量(add-on) (固体基準で)は、繊維質基体の重量に対して1%未満から100%まで変化できる。

水溶液を繊維質基体に施した後、この材料に電磁放射線又は微粒子性イオン化放射線例えば加速電子、ガンマ線等を照射して、アクリル酸塩及び/又はメタクリル酸塩を水膨潤性ポリマーに転換する。個々の場合使用される放射線量は、架橋性モノマーの存在もしくは不存在、ポリマーの望ましい重合度、望ましい架橋度などのような因子によつて多少変化する。一般に、第1の複合体を約2メガラドを超える線量で、好ましくは約5メガラドを超える線量で照射するのが望ましい。特に、低線量で用いる時は、塩水溶液から塩素を除去する(溶液に塩素を通気(bubbling)することによつて)ことが望ましい。線量の最大限は基体の劣化が始まるところであろう。セルロース系基体について、文献には、劣化が始まる線量はガンマ線を用いた時約6メガラドであると報告されている。他の種類の放射線も、ほぼ同じ線量で劣化を生ぜしめることが予想される。

照射の後、水分を除くために、例えば複合体を一連の乾燥箱(dryer)を通して、強制通風炉を使用したり、赤外線ランプを使用したりなどの手段により乾燥してもよい。

次の実施例は本発明の実施を説明するものである。

## 実施例1

85% 多中和したアクリル酸ナトリウムの水溶液を、50% のアクリル酸水溶液に50% の水酸化ナトリウム水溶液を出約6まで混合して調製する。生じた溶液には約43% の固体分が含まれている。溶液から酸素を除去するために、酸素ガスを通気 (bubble) する。

上記溶液を、織った木綿ガーゼからなる二重層のウェブに施す。ガーゼのウェブを、アクリル酸ナトリウム溶液が中程度の圧力で流出する一連の滴下ノズル (drip nozzles) の下を通す。固形分として含浸量は約50% である。ガーゼを連続したステンレス鋼ベルトの上に載せて滴下ノズルの下を移動させる。アクリル酸ナトリウム溶液の連続した線条を含むガーゼは、前記のベルトによつて、滴下ノズルから加速電子の照射を受けるステーションへ運ばれる。電子線装置は、800 kV の電圧を供給できるダイナミトロン (Dynamitron) 加速器である。アクリル酸ナトリウム溶液の線条を有するガーゼに、この電子線加速器から4メガラドの線量で照射する。電子線装置の下を通過させた後、含浸したその材料の水分を乾燥するためにウェブを一連の乾燥槽上を通す。乾燥した製品は、含浸された水膨潤性ポリマーの連続線条を備えたガーゼ材料である。それは、失禁パッド、おむつ、外科用包帯及び類似用品の吸収層として有用である。

#### 実施例 2

この実施例では、方法は実施例1に記載した方法と類似するが、柔かくて厚みのある全結合 (through-bonded)

プリントロールを用いて、ドレリッヒ (Drellich) により米国特許第4,084,033号に述べられた方法と類似の方法によつて行う。プリントロールには、深さ約0.02インチ (0.05 cm) で区画約0.05インチ (0.13 cm) の間隔をおいた鋭い円い凹みの模様が備っており、ひとつの繰り返し模様には各方向に精確に六個の凹みがある。含浸量 (固体基準) は約80% である。プリントしたウェブに4メガラドの線量でダイナミトロン電子線加速器で照射した後、乾燥する。製品は外科用包帯や類似の製品の吸収性層として有用な吸収性布はくである。

#### 実施例 4

実施例1に記載した方法と類似の方法によつて、重さ約1000 グレーン/平方ヤード (78 g/m<sup>2</sup>) の、ゆるく圧縮された短かいセルローズ繊維からなる連続した10インチ (25 cm) 幅のウェブ (例えばメセク (Messek) ほかにより米国特許第3,612,055号に開示されている) を、アクリル酸ナトリウム水溶液の連続した線条2本を該ウェブへ滴下ノズルにより施すステーションの下を通す。含浸量 (固体基準) は約30% である。線条は、ウェブの両縁に近接して施す。次いでウェブをダイナミトロン電子線加速器の下を通し、そこで4メガラドの線量で照射する。乾燥後、ウェブ製品は使い捨ておむつの吸収性パッドとして特に有用で、その縁線にある水膨潤性ポリマーの線条は縁周辺での漏れを防止するダムとして作用する。

不織布で約8オンス/平方ヤード (約271 g/m<sup>2</sup>) の重さのものを使用する。この布はくは、約25重量% のレーヨンスーパーセル繊維と約75% の木材パルプ繊維を含んでいる。(この布はくは、リロイア (Lilloia) 及びほかにより米国特許第3,663,238号により詳細に記載されている。) 実施例1に記載したアクリル酸ナトリウム溶液を、前記布はくの連続したウェブの一面に微細な噴霧で控え目に施す。含浸量 (固形分基準) は約20重量% である。実施例1におけるように、このウェブをダイナミトロン電子線加速器の下を通して4メガラドの線量で照射する。次いでウェブを一連の乾燥槽の上を通す。

乾燥した製品は、一面が浅い深さまで水膨潤性ポリマーが含浸されている吸収性パッドである。この製品は、バンタニー保護体 (shields) や類似の生医用保護用品に二次加工するのに特に有用である。この製品は、含浸された表面がからだに接触しないで着用できるように設計されよう。

#### 実施例 3

プリント結合で無孔の (print-bonded, non-apertured) レーヨン不織布で重量600 グレーン/平方ヤード (478 g/m<sup>2</sup>) のものからなる連続したウェブであつて、米国特許第3,705,687号及び第3,705,688号の一般的な記載にしたがつて製造されたウェブに、実施例1に記載した方法と類似の方法によつて、実施例1のアクリル酸ナトリウム溶液をプリントする。プリントは彫刻プ

#### 実施例 5

0.02 モル% のテトラエチレングリコールジアクリレートを水溶液に加えた以外は、実施例1を繰り返す。製品は失禁パッドや類似の用品の吸収性層として有用な吸収性布はくである。

#### 実施例 6

使用する酸がアクリル酸とメタクリル酸の50/50 (モル/モル) の混合物であり、放射線量を約5-1/2メガラドに高めた以外は、実施例1を繰り返す。この吸収性製品は失禁パッドや類似の用品の吸収性層として有用である。

#### 実施例 7

10 モル% の水酸化ナトリウムを水酸化カルシウムで置き換えた以外は実施例1を繰り返す。吸収性製品は失禁パッドや類似の用品の吸収性層として有用である。

## 国际调查报告

International Application No. PCT/US 81/00601

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (In several classification systems, e.g., IPC, UDC, etc.) According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC: INTR. CL. A61F 13/16 US. CL. 428/198	
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> Maximum Documentation Searched: Classification System: 128/284, 287, 290P, 290R Classification Symbols: 204/152.22, 159.23, 159.24 US: 427/44, 256 428/290, 291, 295, 195, 198	
Documentation Searched other than abstract Documentation: to the extent that such documents are included in the fields searched.	
NONE.	
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>	
Category *	Citation of Document, if not indicated, year, inventor, of the relevant document(s) (Relevant to Claim No. 1)
X	US, A, 3,090,736, Published 21 May 1963, see col. 3, lines 28-40, BASHAW ET AL. 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 13, 14
X	US, A, 3,686,024, Published 22 August 1972, see col. 2, 3, NANKEE ET AL. 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 13, 14
X	US, A, 4,192,727, Published 11 March 1980, see col. 7, lines 41-62 and col. 10, lines 32-38, col. 18, Table VI, WARD. 1, 10, 11, 12, 13, 14
X	US, A, 3,901,236, Published 26 August 1975, see col. 5, lines 59-63, col. 6, lines 11-19, col. 6, line 51- col. 7, line 14, ASSARSSON ET AL. 5, 6, 7, 10-12
X	US, A, 4,008,353, Published 15 February 1977, see col. 4, lines 52-55, GROSS ET AL. 1
X	US, A, 4,232,674, Published 11 November 1980, MELICAN. 1
A	US, A, 4,024,040, Published 17 May 1977, PHALANGAS ET AL. 1
* Special Categories of cited documents: 1) "A" document defining the general state of the art "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 2) "P" document published prior to the international filing date but not prior to the priority date claimed "T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in accordance with the application, but used to substantiate the priority or novelty of the invention "X" document of substantial relevance	
<b>IV. CERTIFICATION</b>	
Date of Actual Completion of the International Search: 11 August 1981	Date of Mailing of this International Search Report: 18 AUG 1981
International Searching Authority: ISA/US	Signature of Authorized Officer: Michael W. Ball

Form PCT/ISA/19 (Revised sheet) (October 1977)

International Application No. PCT/US 81/00601

<b>FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET</b>		
A	US, A, 3,948,740, Published 06 April 1976, PHALANGAS	1
A	US, A, 3,764,502, Published 09 October 1973, RESTAINO	1
<b>V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSUBSTANTIATED</b>		
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons: 1) Claim numbers _____, because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely: 2) Claim numbers _____, because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out (specify):		
<b>VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING</b>		
This international searching authority found multiple inventions in this international application as follows: 1) As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application. 2) As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims: 3) No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:		
Remarks on Prior Art: <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by applicant's protest. <input type="checkbox"/> The protest accompanied the payment of additional search fees.		

Form PCT/ISA/19 (Supplemental sheet II) (October 1977)